

Handwritten signature/initials
c/o/03/03
AS

DECLARATION

I, Kazuo O'OKA c/o SHIGA INTERNATIONAL PATENT
OFFICE, OR Building, 23-3, Takadanobaba 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo,
Japan, understand both English and Japanese, am the translator of the
English document attached, and do hereby declare and state that the
attached English document contains an accurate translation of Japanese
Unexamined Patent Application, First Publication No. 2000-203609 and
that all statements made herein are true to the best of my knowledge.

Declared in Tokyo, Japan

This 11th day of December, 2002

RECEIVED
JAN - 8 2003
TC 1100 MAIL ROOM

Handwritten signature: Kazuo Ooka

Kazuo O'OKA

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物及びそれを使用してなる合成皮革の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性ポリウレタン樹脂(A)、架橋剤(B)、及び増粘剤(C)を含んでなる接着剤組成物であって、水性ポリウレタン樹脂(A)の軟化温度が80℃以下であり、該水性ポリウレタン樹脂(A)の80℃における熔融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、該水性ポリウレタン樹脂(A)と架橋剤(B)とが反応して硬化した後の樹脂硬化物の軟化温度が120℃以上であることを特徴とする合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 2】 水性ポリウレタン樹脂(A)が、2,000～200,000の重量平均分子量を有し、イソシアネート基と反応可能な活性水素原子含有基を少なくとも2個含有する水性ポリウレタン樹脂である請求項1記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 3】 架橋剤(B)がポリイソシアネート系架橋剤である請求項1記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 4】 増粘剤(C)が会合型の高分子型界面活性剤である請求項1に記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 5】 さらに、顔料表面を水分散性樹脂で表面処理した水分散性顔料を着色剤として含有する請求項1に記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物。

【請求項 6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を、離型紙上に予め形成された表皮層上に塗布して乾燥させ接着剤層を形成させた後、該接着剤層と繊維基材とをドライラミネートすることを特徴とする合成皮革の製造方法。

【請求項 7】 請求項6記載の製造方法により得られる合成皮革。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、合成皮革の製造に適した水性接着剤組成物及びそれを用いた合成皮革の製造方法に関する。尚、本発明でいうところの「合成皮革」とは繊維編布、不織布等の繊維シート状物、さらにこれら繊維シート状物に有機溶剤系あるいは水系の樹脂、好ましくはポリウレタン樹脂がコーティング加工（発泡コーティングを含む）あるいは含浸加工されてポーラス層を形成したもの、さらにスプリットレザー等の天然皮革素材を用いて成るものをいう。

【0002】

【従来の技術】

従来の合成皮革の製造方法は、ウレタン樹脂の有機溶媒溶液を離型紙上に塗布して乾燥させて表皮層を形成した後、その表皮層上にウレタン樹脂の有機溶媒溶液に架橋剤を配合した接着剤を塗布して接着剤層を形成させ、直ちに繊維基材と貼りあわせるウェットラミネート法、或いは該接着剤層を一旦乾燥させた後に繊維基材と貼りあわせるドライラミネート法のいずれかの方法により製造される。

【0003】

この製造方法で使用するウレタン樹脂の有機溶媒は通常数種類混合して用いられるため、乾燥工程で揮散した有機溶媒の回収は極めて困難であり、ほとんど大気中に放出されるか、あるいは焼却処理されてきたのが現状である。また一部で沸点の高い有機溶媒、例えばDMFが用いられる事もあるが、この場合は一部乾燥後も合成皮革の中に残留し、その毒性が問題となっている。

【0004】

これらの問題を解決すべく、使用するウレタン樹脂を有機溶媒溶液のタイプから水系タイプに移行すべく種々の検討がなされているが、いまだ満足すべき外観と物性を有した合成皮革は得られていない。この理由として、通常行われている水性ウレタン樹脂に増粘剤を配合して増粘させた後に塗布しラミネートさせるウェットラミネート法では、①溶剤系と比較して接着剤の粘性がチクソ性のため、一定の圧力でラミネートした場合、繊維基材に接着剤が浸透し易く、また基材の横にはみ出し易い、②乾燥性が遅く、また蒸発させた水蒸気が表皮層と離型紙の間に移行し、一部表皮層の浮きが生じる等して、最終的に得られる合成皮革の表皮層の外観、風合い、接着強度等の品質が不良になる問題があった。

【0005】

また上記問題を回避するためにドライラミネート法があるが、従来の水性ウレタン樹脂では乾燥後に皮膜に粘着性がほとんどなく、高温高圧下でのラミネートが必要となり、従って得られる合成皮革の表皮層の外観が不良になったり、発泡層を有する場合は発泡層が高温高圧により潰れる等して風合いが低下する等、性能的に満足するものは得られなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

それ故、本発明の目的は、有機溶剤を全く含まない、或いはほとんど含まない合成皮革の製造方法に関して、①溶媒として水を使用し、②乾燥後に比較的低温の雰囲気下においても十分な初期接着性を有し、③ラミネート後に溶剤系接着剤と同等の接着性能を有し、④得られる合成皮革の表皮層の外観及び風合いに優れる合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を提供し、更に該水性ドライラミネート接着剤組成物を使用してなる合成皮革の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決する合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物及びそれを用いる合成皮革の製造方法について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】

即ち、本発明は、水性ポリウレタン樹脂(A)、架橋剤(B)、及び増粘剤(C)を含んでなる接着剤組成物であって、水性ポリウレタン樹脂(A)の軟化温度が80℃以下で、該水性ポリウレタン樹脂(A)の80℃における熔融粘度が 10^5 Pa・s以下であって、該ポリウレタン樹脂(A)と架橋剤(B)とが反応して硬化した後の樹脂硬化物の軟化温度が120℃以上であることを特徴とする合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物を提供するものであり、

【0009】

また本発明は、こうして得られる合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物

を、離型紙上に予め形成された表皮層上に塗布して乾燥させ接着剤層を形成させた後、該接着剤層と繊維基材とをドライラミネートすることを特徴とする合成皮革の製造方法、及びこの製造方法により得られる合成皮革を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳しく説明する。

【0011】

本発明の合成皮革用水性ドライラミネート接着剤組成物は、本発明の目的である、乾燥後に比較的低温の雰囲気下においても十分な初期接着性を有し、かつラミネート後は溶剤系接着剤と同等の接着性能を発現させるために、水性ポリウレタン樹脂(A)と架橋剤(B)から構成されており、特に水性ポリウレタン樹脂(A)の軟化温度が 80°C 以下で、かつ水性ポリウレタン樹脂(A)の 80°C における溶融粘度が $10^5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下で、更に該ポリウレタン樹脂(A)と架橋剤(B)とが反応硬化した後の樹脂硬化物の軟化温度が 120°C 以上である事が必要である。

【0012】

ポリウレタン樹脂(A)の軟化温度が 80°C を越えた場合、あるいは 80°C における溶融粘度が $10^5\text{Pa}\cdot\text{s}$ を越えた場合は、表皮層と繊維基材をラミネートして合成皮革を製造する際に、接着剤層の粘着性が不足し、被着体である表皮層あるいは繊維基材に対する濡れ性が不足し、十分な初期接着性が得られない。好ましくは、水性ポリウレタン樹脂(A)の軟化温度は 50°C 以下であり、かつ 50°C での溶融粘度が $10^5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0013】

ここで言う軟化温度及び溶融粘度とは、株式会社島津製作所製高化式フローテスターCFT-500D型を使用して、荷重 30kgf 、内径 1mm かつ長さ 1mm のオリフィスを使用し、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した時の流動開始温度を軟化温度と呼び、その際の溶融粘度を指すものとする。

【0000】

本発明で使用される水性ポリウレタン樹脂（Ａ）とは、活性水素原子含有化合物、親水性基含有化合物、及びポリイソシアネートとを反応させて得られる２個以上の活性水素原子含有基と親水性基とを有するポリウレタン樹脂である。本発明で使用する水性ポリウレタン樹脂（Ａ）の軟化温度を８０℃以下にし、かつ８０℃での熔融粘度を $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下にするためには、該水性ポリウレタン樹脂の分子量を小さくする方法が有効であり、この場合その重量平均分子量は、好ましくは２，０００～２００，０００、更に好ましくは３，０００～１００，０００である。

【００１４】

本発明で使用する水性ポリウレタン樹脂（Ａ）は、架橋剤（Ｂ）と反応して樹脂硬化物となった後の軟化温度を１２０℃以上、好ましくは１２０～２５０℃にするために、該水性ポリウレタン樹脂の分子中、及び／又は分子末端にイソシアネート基と反応し得る活性水素原子含有基を少なくとも２個有する。かかる水性ポリウレタン樹脂（Ａ）の活性水素原子含有基１当量当たりの単位重量平均分子量としては１，０００～１５，０００であることが好ましい。活性水素原子含有基１当量当たりの単位平均分子量が１，０００未満の場合は、表皮層や繊維基材に対する濡れ性は良くなるものの、繊維基材への浸透が起こり、また凝集力が低すぎて初期接着力、接着耐久性ともに不十分であり、２，０００～１０，０００が特に好ましい。

【００１５】

かかる活性水素原子含有基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基及びその塩、水酸基、アミノ基、メルカプト基等が挙げられるが、カルボキシル基、水酸基、アミノ基あるいはこれらの併用が好ましく、特に水酸基が好ましい。

【００１６】

かかるカルボキシル基、水酸基、アミノ基の導入方法としては、従来公知の方法であればいずれの方法でも使用することができる。例えば過剰量のポリオール及び／又はグリコールとポリイソシアネートとの反応で得られる末端に水酸基を導入する方法、イソシアネート基末端のウレタンプレポリマーを２－アミノエタノール、２－アミノエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノア

ルコール類、アミノフェノール等とを反応させて水酸基を導入する方法が挙げられる。

【0017】

またカルボキシル基を導入する方法としては、カルボキシル基含有化合物をウレタン化反応の際に共重合させる方法が挙げられる。またアミノ基を導入する方法としては、例えば、イソシアネート末端のウレタンプレポリマーをイソシアネート基に対して過剰量の前記アミン化合物と反応させる方法が挙げられる。

【0018】

本発明で使用する水性ポリウレタン樹脂(A)に使用されるポリイソシアネートとしては、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、

【0019】

テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、

【0020】

4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられ、得られる水性ウレタン樹脂の原料コストを考慮すると2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートが好ましく、得られる水性ウレタン樹脂の光劣

化及び熱劣化を抑制するためには1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを使用することが好ましい。

【0021】

本発明で使用される水性ポリウレタン樹脂(A)を製造する際に用いられるイソシアネート基と反応し得る活性水素原子含有化合物は、便宜上平均分子量300～10,000、好ましくは500～5,000の高分子量化合物と、分子量300以下の低分子量化合物に分けられ、好ましくはこれらを混合して使用される。

【0022】

上記高分子量活性水素含有化合物としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリブタジエン系等のポリオレフィンポリオール等が挙げられる。

【0023】

ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量300～6,000）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1，4-シクロヘキサジオール、1，4-シクロヘキサジメタノール、

【0024】

ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ヒドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等のグリコール成分とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1，3-シクロペンタンジカルボン酸、1，4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフ

タル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；

【0025】

p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応によって得られるポリエステルの他にε-カプロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステル及びこれらの共重合ポリエステルが挙げられる。

【0026】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、しょ糖、アコニット糖、トリメリット酸、ヘミメリット酸、燐酸、

【0027】

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1, 2, 3-プロパントリチオール、等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン、等のモノマーの1種または2種以上を常法により付加重合したもの、または上記モノマーをカチオン触媒、プロトン酸、ルイス酸等を触媒として開環重合したものが挙げられる。

【0028】

ポリカーボネートポリオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等のグリコールとジフェニルカーボネー

ト、ホスゲンとの反応によって得られる化合物が挙げられる。

【0029】

上記低分子量化合物としては、分子量300以下の分子内に少なくとも2個の活性水素原子を含有する化合物であり、例えば、ポリエステルポリオール为原料として用いたグリコール成分；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物；エチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロレンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のアミン化合物、及びヒドラジン、酸ヒドラジド等のヒドラジン類が挙げられる。

【0030】

本発明で使用する水性ポリウレタン樹脂(A)が含有する親水性基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基及びその塩を有する化合物、あるいは分子内に少なくとも1個の活性水素原子を有し、かつエチレンオキシドの繰返し単位からなる基、エチレンオキシドの繰返し単位とその他のアルキレンオキシドの繰返し単位からなる基を含有するノニオン性の化合物が挙げられる。

【0031】

かかるカルボキシル基を含有する化合物としては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2,6-ジオキシ安息香酸、3,4-ジアミノ安息香酸等のカルボン酸含有化合物及びこれらの誘導体及びその塩、又はこれらを使用して得られるポリエステルポリオールが挙げられ、更にアラニン、アミノ酪酸、アミノカブロン酸、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸、ヒスチジン等のアミノ酸類、あるいはコハク酸、アジピン酸、無水マレイン酸、フタル酸、無水トリメリット酸等のカルボン酸類も挙げられる。

【0032】

またスルホン酸基含有化合物としては、例えば、2-オキシエタンスルホン酸

、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1,3-フェニレンジアミン-4,6-ジスルホン酸、2,4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸等のスルホン酸含有化合物及びこれらの誘導体、又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、ポリアミドポリオール、ポリアミドポリエステルポリオールが挙げられる。

【0033】

これらのカルボキシル基あるいはスルホン酸基は、中和して塩にする事により、最終的に得られるポリウレタン樹脂を水分散性にする事ができる。かかる中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の不揮発性塩基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類、アンモニア等の揮発性塩基が挙げられる。中和の操作は、ウレタン化反応前、反応中、あるいは反応後のいずれにおいても中和する事ができる。

【0034】

更にノニオン性基含有化合物としては、好ましくはエチレンオキシドの繰り返し単位を少なくとも30重量%以上含有し、分子中に少なくとも1個以上の活性水素を含有する分子量300～20,000の化合物であり、例えば、ポリオキシエチレングリコール又はポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシブチレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシアルキレン共重合体グリコール又はそのモノアルキルエーテル等のノニオン性基含有化合物又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリエーテルポリオールが挙げられる。

【0035】

水性ポリウレタン樹脂(A)に親水性基を導入するには、上記化合物をそれぞれ単独で用いてもよく、あるいは組み合わせて使用することもできる。

【0036】

本発明で用いられる水性ポリウレタン樹脂(A)は、分子内に結合した親水性基の含有量が、親水性基がカルボキシル基、スルホン酸基等のイオン性基の場合は、最終的に得られるポリウレタン樹脂100重量部当たり少なくとも好ましくは0

． 0 0 5 ～ 0 ． 2 当量、より好ましくは 0 ． 0 1 ～ 0 ． 1 当量必要である。

【 0 0 3 7 】

またノニオン性基含有化合物を使用する場合は、最終的に得られるポリウレタン樹脂固形分 1 0 0 重量部当たり少なくとも該化合物を 1 ～ 3 0 重量部、なかでも 5 ～ 2 0 重量部使用したものであることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

また本発明で使用する水性ポリウレタン樹脂(A)は、その製造をする際に、前記親水性基含有化合物を原料成分とする以外に外部乳化剤を併用しても構わない。かかる外部乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート等のノニオン系乳化剤；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル硫酸塩等のノニオンアニオン系乳化剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン系乳化剤、及びフッ素系、シリコーン系の特殊乳化剤が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

本発明で使用する水系ウレタン樹脂(A)の製造方法としては、従来からよく知られているいずれの方法でもよく、例えば、次のような製造方法が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

①活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物と、ポリイソシアネートとを反応させて得られたカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液、又は有機溶剤分散液に、ノニオン性乳化剤を加え、更に必要に応じて中和剤を加えた後、水と混合して水系分散体を得る方法。

【 0 0 4 1 】

②活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物と、ポリイソシアネートと

を反応させて得られたカルボキシル基含有末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを、ノニオン性乳化剤と更に必要に応じて中和剤を含む水溶液と混合するか、または予めウレタンプレポリマー中に中和剤を加えた後、ノニオン性乳化剤を含む水溶液を混合して水に分散させた後、ポリアミンと反応させて水系分散体を得る方法。

【0042】

③活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物、ノニオン性親水基含有化合物と、ポリイソシアネートとを反応させて得られた親水基含有ポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液又は有機溶剤分散液に、必要に応じて中和剤を加え、更に水を混合して水系分散体を得る方法。

【0043】

④活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物、ノニオン性親水基含有化合物と、ポリイソシアネートとを反応させて得られた親水基含有末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、中和剤を含む水溶液と混合するか、または予めプレポリマー中に中和剤を加えた後に水を混合して水に分散させる。その後、ポリアミンを添加し反応させて水系分散体を得る方法。

【0044】

⑤活性水素含有化合物、カルボキシル基含有化合物、ノニオン性親水基含有化合物と、ポリイソシアネートとを反応させて得られた親水基含有末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、中和剤及びポリアミンを含む水溶液と混合するか、または予めプレポリマー中に中和剤を加えた後ポリアミンを含む水溶液と混合して水系分散体を得る方法。

【0045】

ただし③、④、⑤については、更にノニオン性乳化剤を水の中、あるいはウレタン樹脂の有機溶剤溶液又は分散液に添加しても構わない。

【0046】

これらの反応は無溶剤下にて行なうこともできるが、反応系の反応制御あるいは粘度低下等の目的で有機溶剤を使用することもできる。かかる有機溶剤はとくに限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン

、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類が挙げられる。かかる有機溶剤は、最終的に得られるウレタン樹脂水系分散体から蒸留除去する場合は、蒸留除去が容易な比較的沸点が低いものを用いることが好ましい。やむ終えず沸点100℃以上の有機溶剤を使用しなければならない場合においてもその使用量は必要最小限に止めることが好ましい。

【0047】

かくして得られた水性ポリウレタン樹脂は有機溶剤を必要に応じて蒸留除去して用いられるが、そのまま用いてもよい。

【0048】

有機溶剤の蒸留除去を行うに際しては各種の蒸留装置が使用できるが、蒸留効率や蒸留除去した有機溶剤が大気中に放出されない蒸留装置が好ましく、中でも薄膜蒸発装置が特に好ましい。

【0049】

本発明で使用する架橋剤（B）としては、好ましくはポリイソシアネート系架橋剤であり、前記ポリイソシアネート単独、あるいはこれらのイソシアヌレート型あるいはビュレット型の少なくとも3官能以上のポリイソシアネート化合物、あるいは2官能以上のポリオール等の活性水素含有化合物との反応により得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー等の実質的に疎水性のポリイソシアネート類；これらポリイソシアネート類に前記乳化剤を配合して水に分散できるようにしたもの；前記カルボキシル基含有化合物、スルホン酸基含有化合物、あるいはノニオン性基含有化合物を前記ポリイソシアネート類に共重合して得られる自己乳化性の親水性ポリイソシアネート類；並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0050】

本発明で使用するポリイソシアネート系架橋剤（B）は、表皮層、とりわけ有機溶剤系のポリウレタン樹脂で形成された表皮層及び繊維基材との初期接着性並びに接着耐久性を付与するために、前記水性ポリウレタン樹脂（A）と組み合わ

せて使用される。

【0051】

かかるポリイソシアネート系架橋剤は、最終的に得られる合成皮革の耐湿熱性等の接着耐久性を発現するために、前記水性ポリウレタン樹脂との反応硬化により得られる樹脂硬化物の軟化温度が 120°C 以上となるように配合する事が必要であり、更に好ましい樹脂硬化物の軟化温度は $140^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ である。かかる樹脂硬化物の軟化温度を得るには、前記水性ウレタン樹脂(A)とポリイソシアネートを含む架橋剤(B)との配合比を、好ましくは $100/1\sim 100/30$ (固形分重量比)、更に好ましくは $100/2\sim 100/20$ (固形分重量比)である。

【0052】

本発明の合成皮革用水性ドライラミネート接着組成物は、離型紙上に形成された表皮層に塗工する際に各種塗工方法に応じた粘度調整が必要であり、その調整方法として増粘剤(C)を使用する。水性ウレタン樹脂(A)に相溶する増粘剤(C)であれば公知慣用の化合物を使用することができ、その例としては、HEC(ヒドロキシエチルセルロース)、MC(メチルセルロース)、CMC(カルボキシメチルセルロース)等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸塩、PVP(ポリビニルピロリドン)、あるいはウレタン系、ポリエーテル系等の会合型高分子界面活性剤系の増粘剤が挙げられる。

【0053】

中でも、水性ウレタン樹脂(A)との相溶性、高剪断から低剪断力下の広範囲で比較的一定の粘度、即ちニュートン流動性の粘性特性を発現する会合型高分子界面活性剤系の増粘剤を使用することが、チクソ性を有するセルロース誘導体等に比較して、樹脂組成物を基材へ塗工する際のレベリング性、膜厚調整等のハンドリング性の点で優れることより特に好ましい。これらの増粘剤(C)は単独であつても二種以上を併用する構成であつてもよい。

【0054】

また、本発明の合成皮革用水性ドライラミネート接着組成物は、最表面となる表皮層、及び含浸層又は基材との接着を担うものである。こうして得られた合成

皮革は、用途、意匠性、デザイン等により表面層を様々な色調に調整される。従って、本発明の接着剤組成物は、合成皮革断面に接着剤層が外観として現れる部位が表皮層、含浸層又は基材との色調と同一又は近似の色調とされるのが通常である。

【0055】

本発明の接着剤組成物を着色するための着色剤としては、顔料表面を水分散性樹脂で表面処理した水分散性顔料が好適である。そのような水分散性顔料としては、水性ポリウレタン樹脂で表面処理した水分散性顔料が好ましい。特に好ましい水分散性顔料としては、ダイマージオール又はダイマー酸系ポリエステルポリオールを用いて得られる水性ポリウレタン樹脂で表面処理した顔料が挙げられる。そのような水性ポリウレタン樹脂は、(1) (a) 重合脂肪酸を還元して得られるダイマージオール又は (b) ダイマージオールと多塩基酸との反応により得られるポリエステルポリオール、及び (c) 重合脂肪酸を水添化して得られる水添ダイマー酸と多価アルコールとの反応により得られるダイマー酸系ポリエステルポリオールから選ばれる1種又は2種以上のポリオールと (2) 前述のポリイソシアネート化合物と、(3) 1分子中に少なくとも1個の親水性基と少なくとも2個の活性水素原子含有基を有する化合物との反応により得られる。この反応では、必要に応じて、上記ポリオール以外のポリオールを併用してもよく、また、周知慣用の鎖伸長剤とウレタン化反応停止剤の一方又は両方を併用することもできる。

【0056】

本発明の合成皮革用水性ドライラミネート接着組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、水に加えてその他樹脂の水系分散体や水分散液、例えば酢ビ系、エチレン酢ビ系、アクリル系、アクリルスチレン系等のエマルジョン；スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・ブタジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリアミド、エポキシ樹脂等の各種水系分散体、水分散液を併用してもよい。

【0057】

また、ジブチル錫ラウレート等のウレタン化触媒；ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、天然系等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系等の耐光安定剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤等の各種安定剤；フッ素系、アセチレングリコール系等の炭化水素系、あるいはシリコン系の各種レベリング剤；鉱物油系、シリコン系等の消泡剤、可塑剤、粘着付与性樹脂、可使時間延長剤等を配合して使用することもできる。

【0058】

かくして得られた本発明の水性ドライラミネート接着剤組成物は、離型紙上に予め形成された表皮層上に塗布して乾燥させて接着剤層を形成させ、ひきつづき繊維基材とドライラミネートされ合成皮革が製造される。

【0059】

ここでいう表皮層とは、ウレタン樹脂の有機溶媒溶液、あるいは水系ポリウレタン樹脂のいずれかを主成分にして形成したものであり、ポリウレタン樹脂の組成は特に限定されない。かかる表皮層の厚みは、一般に乾燥後で5～100 μ mである。

【0060】

本発明に使用される離型紙は、はじき等の問題がなく使用できるものであれば特に制限はなく、有機溶剤系専用あるいは水系専用の市販の離型紙が使用できる。

【0061】

本発明の水性ドライラミネート接着剤組成物を上記表皮層上に塗布する方法は、従来公知のいずれの方法でもよく、例えば、グラビアロール、リバースロール、ロッド、ナイフオーバーロールなどによる塗工方法が挙げられる。塗布厚は乾燥後で5～100 μ mとなればよい。

【0062】

本発明で水性ドライラミネート接着剤組成物を乾燥する方法は、従来公知の乾燥方法であれば広く使用することができる。例えば、熱風乾燥機、赤外線照射式乾燥機、マイクロ波照射式乾燥機、あるいは、これらのうち少なくとも2種類以

上を併用した乾燥装置等を挙げることができる。乾燥条件は、該水性ドライラミネート接着剤組成物中の水分が十分蒸発するのに必要な条件であれば特に限定はなく、一般に40～180℃で乾燥される。ただし過乾燥は、表皮層、繊維基材、接着剤層の熱劣化、変質を起こすだけでなく、水性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物の硬化反応を促進し接着不良を起こすため好ましくなく、特に60～120℃の比較的低温、短時間での乾燥が好ましい。

【0063】

かくして得られた接着剤層は十分な初期接着性を有するため、引き続き繊維基材と重ね合わせ、圧着ロールにより0.01～3MPa、好ましくは0.05～1MPaの圧力でドライラミネートすることにより、接着剤層の繊維基材への浸透やはみ出しがなく、かつソフトな風合いを有する合成皮革が得られる。その後引き続き、必要に応じて20～60℃の雰囲気下でエージングさせる事により、更に強固な接着性を有し、耐加水分解性、耐湿熱性、耐寒性、耐熱性、耐水接着性、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性等の耐久性に優れた合成皮革が得られる。

【0064】

本発明で用いられる繊維基材とは、合成皮革の製造に一般に用いられる繊維基材であれば広く使用することができ、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリルなどの合成繊維およびこれらの改良繊維；羊毛、絹、木綿、麻などの天然繊維；アセテート、レーヨンなどの半合成繊維など、あるいはこれらの混用繊維からなる織編布、不織布等の繊維シート状物が挙げられる。更に、これら繊維シート状物に有機溶剤系あるいは水系の樹脂、好ましくはポリウレタン樹脂がコーティング加工（発泡コーティングも含む）あるいは含浸加工されてポーラス層を形成したのもも挙げられ、本発明においては特に好ましい。更にスプリットレザー等の天然皮革素材を使用することもできる。

【0065】

更に本発明の方法により得られた合成皮革は、最終仕上げ工程で、トップコートあるいは揉み加工などの表面処理加工を施して実用に供される。

【0066】

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

【0067】

(合成例1) 水性ポリウレタン樹脂の調製

ネオペンチルグリコール／1，6-ヘキサンジオール／アジピン酸からなる分子量2，000のポリエステルポリオール500部と、分子量2，000のポリプロピレングリコール500部、1，6-ヘキサンジオール21.2部、ジメチロールプロピオン酸38.5部、分子量2，000の片末端のポリエチレングリコール4.6部とトリレンジイソシアネート227.5部をトルエン646部中で反応させてイソシアネート末端のプレポリマーを合成した後、トリエチルアミン29部を加えて、ホモミキサーで攪拌しながら水1263部を添加して乳化し、更にピペラジン26部とジエタノールアミン11.2部を水149部に溶解させた水溶液を加えて鎖伸長させ、最後に溶剤を減圧下留去して固形分45%の水性ポリウレタン樹脂を得た。

また、株式会社島津製作所製高化式フローテスターCFT-500D型を使用して、荷重30kgf、内径1mmかつ長さ1mmのオリフィスを使用し、昇温速度3℃/分の条件で得られた樹脂の流動開始温度及び溶融粘度を測定したところ、軟化温度は40℃以下であり、80℃における溶融粘度は $1.1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを確認した。

【0068】

(合成例2) 水性ポリウレタン樹脂の調製

分子量2，000のポリテトラメチレングリコール1000部と、ネオペンチルグリコール45.9部、ジメチロールプロピオン酸45.1部、分子量2，000の片末端のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール75.7部とイソホロンジイソシアネート345.8部をメチルエチルケトン648部中で反応させてイソシアネート末端のプレポリマーを合成した後、トリエチルアミン34部を加えて、ホモミキサーで攪拌しながら水1587部を添加して乳化し、更にイソホロンジアミン22部とジエタノールアミン27.2部を水197部

に溶解させた水溶液を加えて鎖伸長させ、最後に溶剤を減圧下留去して固形分40%の水性ポリウレタン樹脂を得た。

また、株式会社島津製作所製高化式フローテスターCFT-500D型を使用して、荷重30kgf、内径1mmかつ長さ1mmのオリフィスを使用し、昇温速度3℃/分の条件で得られた樹脂の流動開始温度及び溶融粘度を測定したところ、軟化温度は40℃以下であり、80℃における溶融粘度は $2.2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを確認した。

【0069】

(合成例3) 水性ポリウレタン樹脂の調製

分子量2,000のポリテトラメチレングリコール1000部と、ネオペンチルグリコール45.9部、ジメチロールプロピオン酸45.1部、分子量2,000の片末端のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール75.7部とイソホロンジイソシアネート345.8部をメチルエチルケトン648部中で反応させてイソシアネート末端のプレポリマーを合成した後、トリエチルアミン34部を加えて、ホモミキサーで攪拌しながら水1587部を添加して乳化し、更にイソホロンジアミン44部を水197部に溶解させた水溶液を加えて鎖伸長させ、最後に溶剤を減圧下留去して固形分40%の水性ポリウレタン樹脂を得た。

また、株式会社島津製作所製高化式フローテスターCFT-500D型を使用して、荷重30kgf、内径1mmかつ長さ1mmのオリフィスを使用し、昇温速度3℃/分の条件で得られた樹脂の流動開始温度及び溶融粘度を測定したところ、軟化温度は110℃であり、80℃においては溶融しなかったために溶融粘度は測定できないことを確認した。

【0070】

(合成例4) 会合型増粘剤の合成例

分子量8,000のポリエチレングリコール600部、ジスチレン化メチルフェノールのエチレンオキサイド12モル付加物133部を仕込み減圧下に105℃で脱水した後、イソホロンジイソシアネート37部を加え80～90℃で4時間反応させたものを、水に溶解させて固形分20%の会合型増粘剤aを得た。

【0071】

(合成例5) 会合型増粘剤の合成例

分子量6,000のポリエチレングリコール500部、ノニルフェノールのエチレンオキサイド17モル付加物234部を仕込み減圧下に105℃で脱水した後、ヘキサメチレンジイソシアネート35部を加え80～90℃で4時間反応させたものを、水に溶解させて固形分20%の会合型増粘剤bを得た。

【0072】

(合成例6) 着色剤用表面処理水分散樹脂の調製

反応容器に、「ベスボールPP-200」[東亜合成(株)製の、水添ダイマー酸/エチレングリコールのポリエステルポリオールの商品名；水酸基価=82mgKOH/g]の136.8部およびイソホロンジイソシアネートの44.5部を仕込んだ。次いで、これを攪拌しながら、110℃に加熱した。1時間後に、80℃にまで冷却して、ジメチロールプロピオン酸の13.4部、オクチル酸錫の0.2部およびMEKの200部を加え、80℃で7.5時間反応させた。この時のNCO基の含有量は、固形分換算で以て、0.07%であった。これを30℃以下にまで冷却して、此処へ、25%のアンモニア水の7.5部を加え、次いで、イオン交換水600部を加えて、O/W型のエマルジョンを得た。しかるのち、減圧下において、蒸留を行ない、溶剤と水の一部とを除去せしめてから、イオン交換水を加えて濃度を調整せしめた処、透明な水性ポリウレタンが得られた。

【0073】

(合成例7) 着色剤用表面処理水分散樹脂の調製

テレフタル酸の294部、イソフタル酸の294部、エチレングリコールの131部およびジエチレングリコールの223部を混合して、180～230℃で、8時間のあいだ加熱して、エステル化反応を行なったのち、酸価が1よりも小さくなるまで、230℃で、6時間のあいだ縮合反応を行なった。次いで、減圧下において、120℃で、脱水処理を行なってから、90℃にまで冷却したのち、メチルエチルケトンの263部を加えて、よく攪拌して、十分に溶解させた処、酸価が0.7で、かつ、水酸基価が50なるポリエステルポリオールが得られ

た。

【0074】

しかるのち、このポリエステルポリオール₂₂₆部と、イソホロンジイソシアネートの₄₄部とを、75℃において、充分に攪拌させたのち、鎖伸長剤としての₂，₂-ジメチロールプロピオン酸の₁₃部を加え、70℃で、12時間のあいだ反応せしめた。反応終了後は、40℃にまで冷却してから、5%アンモニア水の₃₅部を加えるということによって、水溶化せしめた。次いで、かくして得られた、透明なる反応生成物より、減圧下において、60℃で、メチルエチルケトンを除去せしめてから、イオン交換水を加えて、濃度を調整せしめた処、透明なる水性ポリウレタンが得られた。

【0075】

(合成例8) (着色剤の調製)

合成例6、及び合成例7で得られた着色剤用表面処理水分散樹脂を第1表に示すような割合で以て配合し、ペイントコンディショナーにより30分間練肉せしめることにより、それぞれの着色剤組成物を得た。

【0076】

【表1】

第1表

	着色剤1	着色剤2	着色剤3	着色剤4
合成例4	20	20	—	—
合成例5	—	—	20	20
カーボンブラック	30	—	30	—
酸化チタン	—	50	—	50
水	50	30	50	30
合 計	100	100	100	100

【0077】

(実施例1)

水系ポリウレタン樹脂インプラニール D L V (バイエル社製) / 水系ポリウレタン樹脂 インプラニール D L F (バイエル社製) / 顔料 / 添加剤 / 増粘剤 (ウレタン系) = 70 / 30 / 15 / 0.3 / 2 で配合した表皮用配合液を離型紙 (DN-TP-APW DE-7 大日本印刷・味の素製) 上に塗布厚 80 μ m (wet) で塗布した。直ちにワーナーマチスで 70℃・1 分予備乾燥し、その後 120℃・2 分乾燥を行った。さらに合成例 1 / 架橋剤 (水分散性ポリイソシアネート固形分 100wt%, NCO 含量 16~18wt%) / 会合型増粘剤 (合成例 4) / 着色剤 1 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した接着用配合液を表皮層上に塗布厚 80 μ m (wet) で塗布した。塗布後ワーナーマチスで 70℃・1 分乾燥を行い、乾燥直後に基材の張り合わせ (ドライラミネート) を行った。その後 120℃・2 分キュアリングを行い、さらに 40℃・2 日エージングを行い、加工布を離型紙から剥離した。

【0078】

(実施例 2)

接着用配合液を合成例 2 / 架橋剤 (水分散性ポリイソシアネート 固形分 100wt%, NCO 含量 16~18wt%) / 会合型増粘剤 (合成例 4) / 着色剤 1 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した以外は実施例 1 と同様に加工を行った。

【0079】

(実施例 3)

溶剤系ポリウレタン樹脂 クリスボン 7367SL (大日本インキ化学工業株式会社製) / 顔料 / MEK / DMF = 100 / 15 / 30 / 10 で配合した表皮用配合液を離型紙 (DN-TP-APT フラット 大日本印刷・味の素製) 上に塗布厚 80 μ m (wet) で塗布した。直ちにワーナーマチスで 70℃・1 分予備乾燥し、その後 120℃・2 分乾燥を行った。その後の接着層の配合、加工は実施例 1 と同様に行った。

【0080】

(実施例 4)

接着用配合液を合成例 1 / 架橋剤 (水分散性ポリイソシアネート 固形分 10

0wt%, NCO含量16~18wt%) / 会合型増粘剤(合成例4) / 着色剤2 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した以外は実施例1と同様に加工を行った。

【0081】

(実施例5)

接着用配合液を合成例2 / 架橋剤(水分散性ポリイソシアネート 固形分100wt%, NCO含量16~18wt%) / 会合型増粘剤(合成例5) / 着色剤1 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した以外は実施例1と同様に加工を行った。

【0082】

(実施例6)

接着用配合液を合成例1 / 架橋剤(水分散性ポリイソシアネート 固形分100wt%, NCO含量16~18wt%) / 会合型増粘剤(ウレタン系 / 着色剤2 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した以外は実施例3と同様に加工を行った。

【0083】

(実施例7)

接着用配合液を合成例1 / 架橋剤(水分散性ポリイソシアネート 固形分100wt%, NCO含量16~18wt%) / カルボキシメチルセルロース / 着色剤1 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した以外は実施例1と同様に加工を行った。

【0084】

(実施例8)

接着用配合液を合成例1 / 架橋剤(水分散性ポリイソシアネート 固形分100wt%, NCO含量16~18wt%) / 会合型増粘剤(合成例5) / 着色剤3 = 100 / 10 / 2 / 5 (見かけ) で配合した以外は実施例1と同様に加工を行った。

【0085】

(実施例9)

接着用配合液を合成例 1 / 架橋剤（水分散性ポリイソシアネート 固形分 100 wt%，NCO 含量 16～18 wt%） / 会合型増粘剤（合成例 5） / 着色剤 4 = 100 / 10 / 2 / 5（見かけ）で配合した以外は実施例 1 と同様に加工を行った。

【0086】

（比較例 1）

表皮層は実施例 1 と同様に加工を行った。さらに合成例 3 / 架橋剤（水分散性ポリイソシアネート 固形分 100 wt%，NCO 含量 16～18 wt%） / 会合型増粘剤（合成例 4） / 着色剤 1 = 100 / 10 / 2 / 5（見かけ）で配合した接着用配合液を表皮層上に塗布厚 80 μ m（wet）で塗布した。塗布後直ちに基材の張り合わせ（ウェットラミネート）を行った。張り合わせ後、ワーナーマチスで 120℃・2 分乾燥を行い、さらに 40℃・2 日エージングを行い、加工布を離型紙から剥離した。

【0087】

（比較例 2）

表皮層は実施例 1 と同様に加工を行った。さらに合成例 3 / 架橋剤（水分散性ポリイソシアネート 固形分 100 wt%，NCO 含量 16～18 wt%） / 会合型増粘剤（合成例 4） / 着色剤 1 = 100 / 10 / 2 / 5（見かけ）で配合した接着用配合液を表皮層上に塗布厚 80 μ m（wet）で塗布した。塗布後は実施例 1 と同様に加工を行った。

【0088】

（比較例 3）

溶剤系ポリウレタン樹脂 クリスボン 7367SL（大日本インキ化学工業株式会社製） / 顔料 / MEK / DMF = 100 / 15 / 30 / 10 で配合した表皮用配合液を離型紙（DN-TP-APT フラット 大日本印刷・味の素製）上に塗布厚 80 μ m（wet）で塗布した。直ちにワーナーマチスで 70℃・1 分予備乾燥し、その後 120℃・2 分乾燥を行った。その後、溶剤系ポリウレタン樹脂 クリスボン 4070（大日本インキ化学工業株式会社製） / 架橋剤 クリスボン NX（大日本インキ化学工業株式会社製） / 触媒 クリスボンアクセル HM

(大日本インキ化学工業株式会社製) / T o l / D M F = 1 0 0 / 1 2 / 3 / 2 0 / 1 0 (見かけ) で配合した接着用配合液を表皮層上に塗布厚 $80\mu\text{m}$ (w e t) で塗布した。塗布後は実施例 1 と同様に加工を行った。

【0089】

(加工布の評価結果)

上記各実施例、比較例で得られた加工布の評価としては、表皮の状態、剥離強度、加工布の風合、V O C 対策の 4 項目につき評価を行った。実施例の加工布の評価結果を第 2 表に、比較例の加工布の評価結果を第 3 表にそれぞれ示した。評価の具体的な評価を次に記載する。

【0090】

表皮の状態

加工布の断面の電子顕微鏡写真により表皮の凹凸の状態を目視にて観察した。

<判定基準> ○ : 凹凸なし × : 凹凸あり

【0091】

剥離強度

島津オートグラフ A G S - G 型 (株式会社島津製作所製) を用いて、フルスケール 5kg 、ヘッドスピード $20\text{mm}/\text{min}$ の条件にて剥離強度を測定した。

【0092】

加工布の風合

加工布を触感により評価した。

<判定基準> ソフト ○ ——— △ ——— × ハード

【0093】

(4) V O C 対策

実施例、及び比較例全配合中の有機溶剤の含有量により評価した。

<判定基準> ○ : $0\sim 10\%$ △ : $10\sim 50\%$ × : 50%

【0094】

【表 2】

第 2 表 - 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
接着層	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 2	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 2
架橋剤	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0
増粘剤	2 合成例 4	2 合成例 4	2 合成例 4	2 合成例 4	2 合成例 5
着色剤 (着色剤番号)	5 (1)	5 (1)	5 (1)	5 (2)	5 (1)
表皮層	水系	水系	溶剤系	水系	水系
接着方法 ^{*1)}	D	D	D	D	D
表皮の状態	○	○	○	○	○
剥離強度 ^{*2)}	3. 0 4	2. 9 6	3. 0 8	2. 9 9	3. 0 0
加工布風合	○	○	○	○	○
VOC対策	○	○	△	○	○

【0095】

*1) D : ドライラミネート, W : ウエットラミネート

*2) kg/cm

【0096】

3) CMC : カルボキシメチルセルロース

【0097】

【表 3】

第 2 表 - 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
接着層	1 0 0 合成例 2	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 1	1 0 0 合成例 1
架橋剤	1 0	1 0	1 0	1 0
増粘剤	2 合成例 4	2 CMC ^{*3)}	2 合成例 5	2 合成例 5
着色剤 (着色剤 番号)	5 (2)	5 (1)	5 (3)	5 (4)
表皮層	溶剤系	水系	水系	水系
接着方法 ^{*1)}	D	D	D	D
表皮の状態	○	△	△	△
剥離強度 ^{*2)}	3. 0 6	2. 9 9	2. 9 5	2. 9 6
加工布風合	○	△	○	○
VOC対策	△	○	○	○

【0098】

*1) D : ドライラミネート, W : ウエットラミネート

*2) kg/cm

*3) CMC : カルボキシメチルセルロース

【0099】

【表 4】

第 3 表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
接着層	1 0 0 合成例 3	1 0 0 合成例 3	溶剤系
架橋剤	1 0	1 0	
増粘剤	2 合成例 4	2 合成例 4	
着色剤 (着色剤 番号)	5 (1)	5 (1)	
表皮層	水系	水系	溶剤系
接着方法 ^{*1)}	W	D	D
表皮の状態	×	○	○
剥離強度 ^{*2)}	3. 0 0	0. 6 0	2. 9 8
加工布風合	×	○	○
V O C 対策	○	○	×

【0 1 0 0】

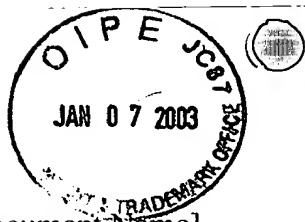
* 1) D : ドライラミネート, W : ウエットラミネート

* 2) k g / c m

【0 1 0 1】

【発明の効果】

本発明によれば、有機溶剤系接着剤と同等レベルの優れた接着特性を有し、かつ得られる合成皮革の外観（表皮の状態）、剥離強度、V O C 対策及び加工布風合いに優れた合成皮革用水性ドライラミネート用接着剤組成物及び合成皮革の製造方法を提供することができる。



JP 2000-203609

[Document Name]

Specification

[Title of the Invention]

AQUEOUS DRY LAMINATE ADHESIVE
COMPOSITION FOR ARTIFICIAL
LEATHER AND MANUFACTURING METHOD
FOR ARTIFICIAL LEATHER USING THE SAME

[Claims]

[Claim 1] An aqueous dry laminate adhesive composition for artificial leather comprising: (A) a water-borne polyurethane resin, (B) a crosslinking agent, and (C) a thickener, wherein said water-borne polyurethane resin (A) has a softening temperature of less than 80°C and a viscosity of the melt at 80°C of less than 10^5 Pa · s, and wherein a softening temperature of a cured product obtained after curing a reaction product between said water-borne polyurethane resin (A) and the crosslinking agent (B) is higher than 120°C.

[Claim 2] An aqueous dry laminate adhesive composition for artificial leather according to claim 1, wherein said water-borne polyurethane resin (A) has a weight-average molecular weight ranging from 2,000 to 200,000 and has an isocyanate group and two groups containing at least two active hydrogen atoms.

[Claim 3] An aqueous dry laminate adhesive composition for artificial leather according to claim 1, wherein said crosslinking agent (B) is a polyisocyanate-type crosslinking agent.

[Claim 4] An aqueous dry laminate adhesive composition for artificial leather according to claim 1, wherein said thickener (C) is an association polymer-type surface active agent.

[Claim 5] An aqueous dry laminate adhesive composition for artificial leather

RECEIVED
JAN - 8 2003
101100 MAIL ROOM

according to claim 1, wherein the aqueous dry laminate adhesive composition comprises a colorant constituted by water dispersible pigments, whose surface is coated with water dispersible resins.

[Claim 6] A method of manufacturing artificial leather comprising the steps of: forming an adhesive layer by coating said aqueous dry laminate adhesive composition according to claim 1 on a skin layer of the artificial leather formed beforehand on the release paper; and bonding said adhesive layer with a base fabric material of a artificial leather by a dry laminate process.

[Claim 7] Artificial leather products which are obtained by the manufacturing method according to claim 6.

[0001]

[Technical Field to Which the Invention Pertains]

The present invention relates to an aqueous adhesive composition suitable for producing artificial leather and to a manufacturing method for the artificial leather using the same. The "artificial leather" in the present invention includes fiber sheets such as knit and woven cloth, nonwoven fabric cloth; fiber sheets processed by coating (including foam coating) with organic solvent type or aqueous type resins, preferably polyurethane resin, cloths containing a porous layer by impregnated processing; or cloth products formed using a natural leather material such as split leather.

[0002]

[Background Art]

The conventional manufacturing method of artificial leather comprises the steps of forming a skin layer by coating an organic solvent solution of urethane resin on a release paper, forming an adhesive layer by coating an adhesive material containing a crosslinking agent in an organic solvent solution of urethane resin, and a finishing process by a wet laminate method in which a fabric base material is adhered to the adhesive layer involving organic solvents or by a dry laminate method in which the fabric base material is adhered to the adhesive layer after drying.

[0003]

The organic solvent of the urethane resin used in the above-described manufacturing method is a mixture of several types of organic solvents. Thus, recovery of the organic solvents after vaporization in the drying process is actually extremely difficult, and, at present, vaporized solvents are discharged into the atmosphere or treated by incineration. In some cases, solvents such DMF having a high boiling point are used as one type of the solvent in a solvent mixture. Such solvents remain in artificial leather even after drying, and the toxicity of the solvent caused problems.

[0004]

In order to solve the above-described problem, although an attempts have been made to replace the organic solvent with water, but the efforts to obtain an artificial leather using water has been unsuccessful. When a conventional wet laminate methods were carried out by laminating the fabric base material on a coated adhesive layer formed by a mixed solution of the water-borne urethane resin with a thickener, the quality of the artificial leather was not satisfactory in appearance, feeling, or adhesive strength. The reasons for the inferior quality are (1) when the lamination is performed at a constant pressure, the adhesive is apt to penetrate into or to stick out from the fabric base material, because this adhesive is more thixotropic than the normal organic solvent type adhesives, and (2) the drying speed of this aqueous adhesive is slow and the water vapor penetrates between the skin layer and the release paper which causes adhesive degradation of the skin layer.

[0005]

In contrast, although attempts have been made to apply this water-borne polyurethane resin to the dry laminate process, conventional water-borne

polyurethane resins do not exhibit good adhesive properties, and the laminating process must be conducted under high temperature and high pressure, which results in degrading the appearance of the skin layer or degrading the feel by crushing the foam layer, if present, in the artificial leather.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

Therefore, an object of the present invention, relating to a manufacturing method for artificial leather, containing no organic solvent or almost no organic solvent, is to provide a dry laminate adhesive composition for an artificial leather, (1) which uses water as the solvent, (2) which exhibits a sufficient initial adhesive property after drying at a comparatively low temperature, (3) which has a sufficient adhesive property similar to that of an organic solvent-type adhesive even after lamination, and (4) which is capable of producing artificial leather products having superior appearance and feeling; and to provide a manufacturing method for artificial leather using the aqueous dry laminate adhesive composition.

[0007]

[Means for Solving the Problems]

The inventors of the present invention conducted a series of studies in order to obtain an aqueous dry laminate adhesive composition suitable for manufacturing artificial leather by the dry laminating process, and the present invention has been accomplished.

[0008]

That is, the present invention provides an adhesive composition comprising (A) a water-borne polyurethane resin, (B) a crosslinking agent, and (C)

a thickener, wherein the water-borne polyurethane resin (A) has a softening temperature of 80°C and its melt viscosity at 80°C is less than 10^5 Pa · s and the softening temperature of the cured resin after curing the reaction product of the polyurethane resin (A) and the crosslinking agent (B) is higher than 120°C.

[0009]

The present invention also provides a manufacturing method for artificial leather comprising the steps of forming the adhesive layer by coating the adhesive on the skin layer formed beforehand on a release paper, and forming the artificial leather by the dry laminating process between the adhesive layer and the fabric base material, and the present invention also provides artificial leather obtained by the above-described manufacturing method.

[0010]

[Modes for Carrying Out the Invention]

Hereinafter, the present invention will be described in detail.

[0011]

The aqueous dry laminate adhesive composition of the present invention for the artificial leather is constituted by (A) an water-borne polyurethane resin, (B) a crosslinking agent, and (C) a thickener in order to provide a sufficient adhesion property after drying at a relatively low temperature and also to provide an equivalent adhesion property to that of organic solvent-type adhesives after the laminating process, and it is required that (A) the water-borne polyurethane resin have a softening temperature of 80°C and a melt viscosity at 80°C of less than 10^5 Pa · s and that the softening temperature of the cured resin after curing the reaction product of (A) the polyurethane resin and (B) the crosslinking agent be higher than

120°C.

[0012]

If the softening temperature of the polyurethane resin (A) exceeds 80°C or if the melt viscosity at 80°C exceeds $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, the adhesive strength of the adhesive layer becomes insufficient at the time of producing artificial leather by the laminating process, which results in an insufficient initial adhesive strength because of the insufficient wettability between the skin layer and the fabric base material. Thus, it is preferable that the softening temperature of the water-borne polyurethane resin be equal to or less than 50°C and that the melt viscosity at 50°C does not exceed $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

[0013]

The above-mentioned softening temperature and the melt viscosity are measured using a CAPILLARY RHEOMETER SHIMADZU FLOW TESTER CFT-500D produced by Shimadzu Seisakusyo Co. Ltd. The test was performed using an orifice having an inner diameter of 1 mm and a length of 1 mm and applying a load of 30 kgf, and when the temperature is increased at a rate of 3°C /minute, the temperature at which the flow starts is defined as the softening temperature, and the melt viscosity is defined as the viscosity of the melt at the softening temperature.

[0000]

The water borne polyurethane resin (A) used in the present invention is a polyurethane resin having at least two active-hydrogen-atom containing groups and hydrophilic groups. In order to provide the water-borne resin having a softening temperature of less than 80°C and to provide the water borne polyurethane resin

having a viscosity of the melt at a softening temperature of less than 10^5 Pa · s, it is effective to reduce the molecular weight of the water-borne polyurethane resin and a preferable weight average molecular weight of the water-borne polyurethane resin ranges from 2,000 to 200,000, more preferably 3,000 to 100,000.

[0014]

The water-borne polyurethane resin used in the present invention possesses, in the molecule and/or at the terminal ends of this water-borne polyurethane resin, at least two active-hydrogen-atom containing groups which are reactive with isocyanate groups, in order to provide a softening temperature of more than 120°C , preferably within a range of 120 to 250°C , for the cured resin product after reaction of the water-borne polyurethane resin (A) and the crosslinking agent (B). It is preferable that a weight-average molecular weight (hereinafter, referred to as average molecular weight or molecular weight) per equivalent of the active-hydrogen-atom containing groups is 1,000 to 15,000. When the unit weight-average molecular weight is less than 1,000, although the wettability to the skin layer or the fabric base material is improved, the initial adhesive strength and the long-term adhesive strength become insufficient due to the penetration of the adhesive into the fabric base material and also due to its poor cohesion. The most preferable unit weight-average molecular weight is 2,000 to 10,000.

[0015]

Examples of such active-hydrogen-atom containing groups include a phenolic hydroxyl group, a carboxyl group and its salt, a hydroxyl group, an amino group, and a mercapto group. However, a carboxyl group, a hydroxyl group, and

an amino group are preferable and a hydroxyl group is the most preferable group.

[0016]

Any conventionally known method can be used for introducing these groups such as the carboxyl group, the hydroxyl group, and the amino group. Examples of the various methods include, for example, a method of introducing a hydroxyl group at the terminal end, obtained by the reaction of the excess polyol and/or glycol with polyisocyanate and another method of introducing a hydroxyl group by reacting urethane prepolymer at the terminal end of an isocyanate group with aminoalcohols or aminophenols such as 2-aminoethanol, 2-aminoethylethanolamine, and diethanolamine.

[0017]

Examples for introducing a carboxyl group include a method to obtain a compound containing a carboxyl group by copolymerization of a compound containing carboxyl group at the time of the urethanization reaction. For example, the carboxyl group can be introduced into a compound by reacting the urethane prepolymer at the isocyanate terminal end of the isocyanate with an excess amount of the amine compounds with respect to the isocyanate groups.

[0018]

Examples of polyisocyanate compounds used for (A) water-borne polyurethane resin includes, for example, 2,4-tolylenediisocyanate, 2,6-tolylenediisocyanate, m-phenylenediisocyanate, p-phenylenediisocyanate, 4,4'-diphenylmethanediisocyanate, 2,4'-diphenylmethanediisocyanate, 2,2'-diphenylmethanediisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylenediisocyanate, 3,3'-dimethoxy-dimethyl-4,4'-biphenylenediisocyanate,

3,3'-dichloro-4,4'-biphenylenediisocyanate, 1,5-naphthalenediisocyanate,
1,5-tetrahydronaphthalenediisocyanate,

[0019]

tetramethylenediisocyanate, 1,6-hexamethylenediisocyanate,
dodecanemethylenediisocyanate, trimethylhexamethylenediisocyanate,
1,3-cyclohexylenediisocyanate, 1,4-cyclohexylenediisocyanate, hexylenediisocyanate,
tetramethylxylenediisocyanate, hydrogenated xylylenediisocyanate,
lydienediisocyanate, isophoronediiisocyanate,

[0020]

4,4'-dicyclohexylmethanediisocyanate, and
3,3'-dimethyl-4,4'-dicyclohexylmethanediisocyanate. When the material cost of
the water-borne polyurethane resin is considered, it is preferable to use
2,4-tolylenediisocyanate and 2,6-tolylenediisocyanate. In order to prevent
degradation due to light and heat of the water-borne polyurethane resin, it is
preferable to use 1, 6-hexamethylenediisocyanate, isophoronediiisocyanate, or
4, 4' -dicyclohexylmethanediisocyanate.

[0021]

Examples of the active-hydrogen-atom containing compounds which are
reactive with the isocyanate group used at the time of manufacturing the water
borne polyurethane resin (A) may be classified into two groups, with one group
including compounds having high weight-average molecular weight in a range of
300 to 10,000, more preferably in a range of 500 to 5,000, and the other group
including compounds having a low number average molecular weight of less than
300. Note that it is more preferable to use a combination of those two groups.

[0022]

Examples of the above-described high-molecular-weight active-hydrogen-atom containing compounds include polyesterpolyol, polyetherpolyol, polycarbonatepolyol, polyacetalpolyol, polyacrylatepolyol, polyesteramidopolyol, polythioetherpolyol, and polyolefinpolyols such as polybutadiene.

[0023]

Examples of polyesterpolyols include various compounds obtained by dehydrated condensation polymerization of glycol components and acid components, and polyesters obtained by the ring opening reactions of cyclic ester compounds and their copolymerization polyesters. Examples of the glycol components used for obtaining the above-mentioned polyesterpolyols include ethyleneglycol, propyleneglycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentylglycol, diethyleneglycol, triethyleneglycol, tetraethyleneglycol, polyethyleneglycol (the weight-average molecular weight: 300 to 6, 000), dipropyleneglycol, tripropyleneglycol, bis(hydroxyethoxy)benzene, 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol,

[0024]

bisphenol A, hydrogenated bisphenol A, hydroquinone and its alkyleneoxide added glycols. Examples of the acid components for obtaining the above-mentioned polyesterpolyols includes succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanedicarboxylic acid, maleic acid anhydride, fumaric acid, 1,3-cyclopentanedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, 1,4-naphthalenedicarboxylic acid, 2,5-naphthalenedicarboxylic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, naphthalic acid, bisphenyldicarboxylic acid, 1,2-bis(phenoxy)ethane-p,p'-dicarboxylic acid,

and anhydrides or esterified derivatives of these dicarboxylic acids;

[0025]

p-hydroxybenzoic acid, p-(2-hydroxyethoxy)benzoic acid, and polyesters obtained by dehydration condensation of acid components of ester-forming-derivatives of these hydroxycarboxylic acid of these benzoic acid, and polyesters obtained by ring-opening polymerization of ring-type ester compounds of, for example, ring-type ester compounds and their copolymers.

[0026]

Examples of polyetherpolyols as a high-molecular-weight active-hydrogen-atom containing compound include compounds obtained by a known addition polymerization of one, two or more than two monomers of ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, epichlorhydrine, tetrahydrofuran, cyclohexane, and the like using one, two or more than two initiators, which contain at least two active hydrogen atoms, such as ethyleneglycol, diethyleneglycol, triethyleneglycol, propyleneglycol, trimethyleneglycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,6 hexanediol, neopentylglycol, glycerine, trimethylolethane, trimethylolpropane, sorbitol, saccharose, aconite-sugar, trimeritic acid, hemimeritic acid, phospahte,

[0027]

ethylenediamine, diethylenetriamine, triisopropanolamine, pyrogallol, dihydroxybezoic acid, hydroxyphthalic acid, and 1,2,3-propanetrithiol. In addition, examples of polyetherpolyols include compounds obtained by ring opening polymerization of the above-described monomers containing at least two active hydrogen atoms using catalysts such as cationic catalysts, protonic acids, Lewis-acids, and the like.

[0028]

Examples of polycarbonatepolyols as a high-molecular-weight active-hydrogen-atom containing compounds include products obtained by reactions of glycols such as 1,4-butanediol, 1,6- hexanediol, and diethyleneglycol with diphenylcarbonate and phogene.

[0029]

The above-described low-molecular-weight active-hydrogen-atom containing compounds correspond to compounds having a lower weight-average molecular weight of 300. Examples of such low-molecular weight compounds are as follows. Polyhydroxy-compounds such as glycerine, trimethylolmethane, trimethylolpropane, sorbitol, and pentaerythritol; amine compounds such as ethylenediamine, 1,6-hexamethylenamine, piperazine, 2,5-dimethylpiperadine, 3,3'-dimethyl-4,4'-dicyclohexylmethanediamine, 1,4-cyclohexanediamine, 1,2-propanediamine, diethylenetriamine, and triethylenetetraamine; and hydrazine.

[0030]

Examples of compounds containing hydrophilic groups contained in the water-borne polyurethane resin (A) include compounds containing carboxyl groups, sulfonate groups, and their salts; nonionic compounds containing at least one active hydrogen atom in the molecule and containing groups composed of repeating units of ethylene oxide; or repeating units of ethylene oxides and repeating units of other alkylene oxides.

[0031]

The above-described compounds containing carboxyl groups include compounds containing carboxylic acid, and their derivatives and their salts, and

polyesterpolyols obtained by use of these compounds. Examples of such carboxylic acids include 2,2-dimethylpropionate, 2,2-dimethylol butyric acid, 2,2-dimethylolvarelic acid, dioxymaleic acid, 2,2-dioxybenzoic acid, and 3,4-diaminobenzoic acid, and more examples are amino acids such as alanine, aminobutyric acid, aminocaproic acid, glycine, glutamic acid, aspartic acid, and histidine; carboxylic acids such as succinic acid, adipic acid, maleic acid anhydride, phthalic acid, and trimeric acid anhydride.

[0032]

Examples of compounds containing sulfonic acid groups include compounds containing sulfonic acid groups and their derivatives, and compounds obtained by copolymerization of these compounds. Examples of compounds containing sulfonate groups include 2-oxyethanesulfonic acid, phenolsulfonic acid, sulfobenzoic acid, sulfosuccinic acid, 5-sulfoisophthalic acid, sulfanilic acid, 1,3-phenylenediamine-4,6-disulfonic acid, 2,4-diaminotoluene-5-sulfonic acid. Examples of compounds obtained by copolymerization include polyesterpolyol, polyamidepolyol, and polyamidepolyesterpolyol.

[0033]

By converting these carboxylic acid groups or sulfonic acid groups to salts by neutralization, the finally obtained polyurethane resin can be dispersed in water. Examples of neutralizers used for the above-described neutralization include non volatile bases such as sodium hydroxide and potassium hydroxide; tertiary amines such as trimethylamine, triethylamine, dimethylethanolamine, methyldiethanolamine, and triethanolamine; and volatile bases such as ammonia. The neutralization reaction can be carried out before, during, or after the urethane forming reaction.

[0034]

Furthermore, the above-described compounds containing nonionic groups are constituted by compounds having more than 30% by weight of repeating ethylene oxide unit, having at least one active hydrogen atom, and having molecular weights in a range of 300 to 20, 000. Examples of such compounds include polyoxyethyleneglycol, polyoxyethylene and polyoxypropylene copolymer glycol, polyoxyethylene and polyoxybutylene copolymer glycol, polyoxyethylene and polyoxyalkylene copolymer glycol; copolymer glycol compounds containing nonionic groups such as monoalkylether; and polyesterpolyols obtained by copolymerization of these compounds.

[0035]

In order to introduce hydrophilic groups into the water-borne polyurethane resin, the above-described compounds may be used alone or in combination of two or more.

[0036]

The water-borne polyurethane resin (A) used in the present invention is required to contain preferably at least 0.005 to 0.2 equivalent, and more preferably 0.01 to 0.1 equivalent hydrophilic groups per 100 parts by weight of the finally obtained polyurethane resin, when the hydrophilic groups are ionic groups such as carboxyl groups or sulfonic groups.

[0037]

In contrast, when the compounds containing nonionic groups are used, it is preferable to use at least 1 to 30 weight parts, preferably 5 to 20 weight parts, of the compound per 100 parts solid contents of the finally obtained polyurethane resin.

[0038]

At the time of manufacturing the water-borne polyurethane resin (A) of the present invention, an emulsifier may be added to a raw material including the above-described compounds containing the above hydrophilic groups. Examples of such emulsifiers include nonionic emulsifiers such as polyoxyethylenenonylphenylether, polyoxyethylenelaurylether, polyoxyethylene-styrenized phenylether, polyoxyethylenesorbitoltetraoleate; anionic emulsifiers such as fatty acid salts such as sodium oleate; alkylsulfate, alkylbenzenesulfonate, alkylsulfosuccinate, naphthalenesulfonate, alkanesulfonate sodium salt, alkyl diphenylethersulfonate sodium salt; nonionic emulsifiers such as polyoxyethylenealkylsulfate sodium salt and alkyl diphenylether sulfonic acid sodium salt; cationic emulsifiers such as alkyltrimethylammonium salt; and special emulsifiers such as fluorine-containing and silicone-containing emulsifiers.

[0039]

Any conventionally known manufacturing method can be applied to manufacturing the water-borne polyurethane resin (A), and some examples of the manufacturing methods are described below.

[0040]

(1) A method comprising the steps of preparing an organic solvent solution of a polyurethane resin containing carboxyl groups, by reacting a compound containing active hydrogen atoms and a compound containing carboxyl groups with polyisocyanate, and then adding a nonionic emulsifier and a neutralizer, if necessary, to the organic solvent solution or an organic solvents dispersion, and obtaining an aqueous dispersion of the water-borne polyurethane resin by mixing the above-described solution containing additives with water.

(2) A method comprising the steps of preparing a polyurethane prepolymer containing carboxyl groups and containing isocyanate groups at the terminal ends of the prepolymer, by reacting a compound containing active hydrogen atoms and a compound containing carboxyl groups with isocyanate, mixing the prepolymer with an aqueous solution containing a nonionic emulsifier and a neutralizer, if necessary, or adding a neutralizer in advance to the urethane prepolymer, dispersing the urethane prepolymer in the aqueous solution containing a nonionic emulsifier, and obtaining an aqueous dispersion by reacting polyamine with polyisocyanate groups including the prepolymer.

[0042]

(3) A method comprising the steps of preparing a polyurethane resin containing hydrophilic groups by reaction of a compound containing active hydrogen atoms and a compound containing carboxyl groups with isocyanate, preparing an organic solvent solution or an organic solvent dispersion of the polyurethane resin, and obtaining a aqueous dispersion by mixing the above organic solution and water, if necessary, with an addition of a neutralizer.

[0043]

(4) A method comprising the steps of preparing a polyurethane prepolymer containing carboxyl groups and isocyanate groups at the terminal ends of the prepolymer, by reacting a compound containing active hydrogen atoms and a compound containing carboxyl groups with isocyanate, mixing the prepolymer with an aqueous solution containing a neutralizer, or adding a neutralizer to the prepolymer, and mixing with water, and further adding a polyamine for obtaining

an aqueous dispersion.

[0044]

(5) A method comprising the steps of preparing a polyurethane prepolymer containing carboxyl groups and containing isocyanate groups at terminal ends of the prepolymer, by reacting a compound containing active hydrogen atoms and a compound containing carboxyl groups with isocyanate, mixing with an aqueous solution containing a neutralizer and polyamine, or adding a neutralizer to the prepolymer beforehand, and mixing with a aqueous solution containing polyamine for obtaining an aqueous dispersion.

[0045]

In the above-described methods shown in items (3), (4), and (5), it is possible to add an nonionic emulsifier to water or to the organic solvent solution or the organic solvent dispersion.

[0046]

The above-described reactions in those method can be carried out without a solvent. However, a solvent may be used to control the reaction system or reduce the viscosity of the reaction system. Although the type of organic solvent is not limited, examples of the organic solvents include aromatic hydrocarbons such as toluene and xylene; ketones such as acetone and methylethylketone; ethers such as tetrahydrofuran; acetic esters such as ethyl acetate and butyl acetate; amides such as dimethylformamide and N-methylpyrrolidone. It is preferable to use organic solvents having comparatively low boiling points when removing the organic solvent by distillation. In addition, it is preferable to use a minimum amount of the organic solvent when the organic solvent has a boiling point higher

than 100°C.

[0047]

The water-borne polyurethane resin is used after removing the organic solvent by distillation, if necessary, but may be used together with the organic solvent.

[0048]

Any distilling equipment may be used for removing the organic solvent by distillation, but it is preferable to use distilling equipment which has a high distilling efficiency or which does not discharge the organic solvent after distillation into air, and thin layer distilling equipment is preferable.

[0049]

The crosslinking agent (B) used in the present invention is preferably a polyisocyanate-type crosslinking agents. Examples of such crosslinking agents include a single polyisocyanate or a substantially hydrophobic polyisocyanate series such as a polyurethane prepolymer containing terminal isocyanate groups obtained by reactions of isocyanurate-type or buret-type polyisocyanate compounds with more than three functions and compounds containing active hydrogen atoms such as polyols having at least two functions; these polyisocyanate series with an additive of the above-described emulsifier to be dispersed in water; hydrophilic polyisocyanate series having a self-emulsifying property obtained by copolymerization of the polyisocyanate series with the compounds containing nonionic groups such as the compounds containing carboxyl groups or sulfonic acid groups; and combinations thereof.

[0050]

In order to provide initial adhesiveness and adhesion durability between the skin layer, especially the skin layer formed by the organic solvent-type polyurethane, and the fabric base material, the polyisocyanate-type crosslinking agent (B) used in the present invention is used in combination with the water-borne polyurethane resin (A).

[0051]

In order to provide long-term reliability of the moisture and temperature resistance of the final artificial leather, the polyisocyanate-type crosslinking agent is incorporated into the water-borne polyurethane resin such that the softening point of the cured resin is higher than 120°C, and more preferably, the softening temperature ranges from 140°C to 250°C. In order to obtain such a softening temperature, the ratio of the crosslinking agent containing the polyisocyanate (B) to the water-borne polyurethane resin is preferably set in a range of 1/100 to 3/100 (weight ratio of the solid content of each), or more preferably, set in a range of 2/100 to 20/100 (weight ratio of the solid content of the each).

[0052]

At the time of coating on the skin layer formed on the release paper, it is necessary to adjust the viscosity of the aqueous dry laminate adhesive composition in accordance with the coating method thereof, and the adjustment is executed by the use of the thickener (C). Any type of conventionally known thickener (C) can be used if it is compatible with the water-borne polyurethane resin (A). Examples of the thickener (C) include cellulose derivatives such as HEC (Hydroxyethylcellulose), MC (Methylcellulose), and CMC (Carboxymethylcellulose); polyacrylate salt, PVP (Polyvinylpyrrolidone), and

thickeners in the system of association polymer-type surface active agents such as urethane or polyether systems.

[0053]

In these thickeners, since this type of thickener in the system of association polymer-type surface active agents exhibit good compatibility with the water-borne polyurethane resin (A), and a comparatively stable viscosity over a wide range of shearing forces, it is preferable to use this type of thickener due to its superior handling properties such as a high leveling property or high adjustability of the coat thickness. The thickener may be used alone or in combinations of two or more.

[0054]

The aqueous dry laminate adhesive for the artificial leather according to the present invention is used for adhering the skin layer and the impregnated layer or the base material. The artificial leather obtained by adhering the skin layer and the base material is colored depending upon the use and design. Therefore, the adhesive used for the artificial leather is colored the same tone as that of the other layers of the artificial leather such as the skin layer, the impregnated layer and the base layer.

[0055]

In order to color the aqueous adhesive composition of the present invention, it is preferable to use aqueous dispersible colorants, which are obtained by coating the surfaces of pigment particles with an aqueous dispersible resin. Colorants containing pigment particles coated by an water-borne polyurethane resin are more preferable as the aqueous dispersible colorants. The most preferable colorants are a series of colorants in which pigment particles are coated

with an water-borne polyurethane resin obtained by using dimerdiol or dimer-acid-type polyesterpolyol. Such polyurethane resins are obtained by a reaction of three components such as (1) (a) dimerdiol obtained by reducing polymerized fatty acids, (b) polyesterpolyol obtained by a reaction between a dimerdiol and a polybasic acid, and (c) one, two or more polyols obtained by a reaction hydrogenated dimer acid obtained by hydrogenation of a polymerized fatty acid and a polyhydric alcohol, (2) the above-described polyisocyanate, and (3) a compound having at least one hydrophilic group and at least one group containing at least two active hydrogen atoms. In this reaction, it is possible to use the other polyol in addition to the above-described polyols, if necessary. It is also possible to use either one or both of a known chain extender agent and a urethanization stopper.

[0056]

Various dispersion systems such as emulsions of the vinylacetate-type, ethylenevinylacetate-type, acrylic-type, and acrylic styrene-type; latexes of the styrene-butadiene-type, acrylonitril-butadiene-type, acryl-butadiene-type; ionomers of the polyethylene-type and polyolefin-type; and aqueous dispersions or water dispersions of polyester, polyurethane, polyethylene, polyamide, epoxy resin, and the like, may be introduced into the aqueous dry laminate adhesive composition for artificial leather of the present invention in addition to water, in an amount which does not exceed the scope of the present invention.

[0057]

Furthermore, it is possible to include various components such as dibutyltinlaurate as a urethanization catalyst; various stabilizers including antioxidants of the hindered phenol-type, hindered-amine-type, and natural-type;

hindered amine-type light resistant stabilizers; and ultraviolet light absorbants of the benzophenon-type, benzotriazol-type, and cyanoacrylate-type; various leveling agents including hydrocarbons such as acetyleneglycol-type and fluorine-type, and silicone-type; antifoamers in a system of mineral oils or silicones; plasticizers, tackifiers, and service life extension agents.

[0058]

The aqueous dry laminate adhesive composition obtained by the above-described combinations is formed as an adhesive layer by coating and drying on the skin layer formed on the release paper and subsequently obtained the artificial leather by dry lamination between the fabric layer and the adhesive layer.

[0059]

The skin layer described above is a layer formed by using, as a major constituent, an organic solvent solution of a polyurethane resin or an water borne polyurethane resin, and the composition of the polyurethane resin is not limited. In general, the thickness of the skin layer ranges from 5 to 100 μm .

[0060]

The release paper used in the present invention is not limited if the paper has a releasing property, and commercial release papers used for organic solvent-type use or for aqueous-type use can be used.

[0061]

Any known method can be adopted for coating the aqueous dry laminate adhesive compositions on the skin layer, and there are various known coating methods such as the gravure roll method, reverse roll method, rod method, and knife overroll method. The thickness of the coat after drying ranges from 5 to 100 μm .

[0062]

Any known method can be applied for drying the coated layer of the aqueous dry laminate adhesive composition. Drying apparatuses include hot air dryers, infrared dryers, microwave dryers, and a combination of one or more of these dryers. The drying conditions are not limited, if the conditions are sufficient to evaporate the water content in the aqueous dry laminate adhesive composition. In general, the drying is performed at temperatures ranging from 40 to 180°C. However, excessive drying is not preferable because it not only causes thermal degradation or degeneration of the skin layer, base fabric layer, and adhesive layer, but also causes poor adhesion by accelerating the curing reaction between the water-borne polyurethane resin and the polyisocyanate compound. Thus, a preferable temperature range, from this point of view, is a low temperature range from 60 to 120°C.

[0063]

Since the adhesive layer formed as described above has sufficient adhesive strength, a artificial leather can be obtained by laminating the base fabric material using compression rolls at pressures ranging from 0.01 to 3 MPa, and preferably at pressures ranging from 0.05 to 1 MPa. The synthetic resins obtained by the above adhesion process have a soft feeling without any penetration or extrusion of the adhesive material into the base fabric material. Thereafter, the artificial leather thus formed is subjected to aging, if necessary, at temperatures ranging from 20 to 60°C. The artificial leather after aging is provided with further improved adhesion, and the resulting artificial leather is superior in an antihydrolysis property, a moisture and heat proofing property, a cold resistance, a reliable durability in wet

condition, and is durable when wet and dry washed.

[0064]

The base fabric materials used in the present invention include a wide range of fabric materials, if the materials are applicable to manufacturing of the synthetic resins. For example, synthetic fibers such as polyamides, polyesters, and polyacryls, and their modified fabrics; natural fibers such as wool, silk, cotton, and flax; semi synthetic fibers such as acetates and rayon; and fabric sheets such as textiles, clothes and unwoven clothes made of a combination of these mixed fabrics. Furthermore, the fabric materials include fabric sheets having porous layers, formed by coating or impregnating organic solvent-type or aqueous-type resins, and the polyurethane resin is particularly preferable in the present invention. Furthermore, natural leather materials such as split leather can also be used.

[0065]

The artificial leather obtained by the method according to the present invention can be put to practical use after applying surface treatments such a top coating or rubbing finish.

[0066]

Examples

Hereinafter, the present invention will be described according to following examples. However, note that the present invention is not limited to these examples. The parts in the following examples represented parts by weight.

[0067]

Synthesis Example 1 (Preparation of an water-borne polyurethane resin)

500 parts of polyesterpolyol, composed of neopentylglycol/
1,6-hexanediol/adipic acid having molecular weight of 2,000, 500 g of

polypropyleneglycol, 21.2 parts of 1,6 hexane diol, 38.5 parts of dimethylolpropionic acid, 4.6 parts of polyoxyethylenemonomethylether having molecular weight of 2,000, and 227.5 parts of tolylenediisocyanate were reacted in 646 parts of toluene and an isocyanate-terminal prepolymer was obtained. After 29 parts of triethylamine were added, 1263 parts of water were added while stirring stirring with a homomixer and an emulsion was obtained. In the emulsion, a solution of 26 parts of piperazine and 11.2 parts of diethanolamine dissolved in 149 parts of water were added for extending the molecular chain, and finally, the solvent was removed by distillation under a reduced pressure and an water-borne polyurethane resin, having a solid content of 45%, was obtained.

The flow starting temperature and the viscosity of the melt were measured by use of the above-described FLOW METER CFT-500D (produced by Shimadzu Seisakusyo Co.) using an orifice having an inside diameter of 1 mm and a length of 1mm while applying a load of 30 kgf, and the temperature was increased at a rate of 3°C/minute. The results of the measurement showed that the softening temperature was less than 40°C and the viscosity at 80°C was $11 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

[0068]

Synthesis Example 2 (Preparation of a water-borne polyurethane resin)

1,000 parts of polytetramethyleneetherglycol having a molecular weight of 2,000, 45.9 parts of neopentylglycol, 45.1 parts of dimethylolpropionic acid, 75.7 parts of polyoxyethylene-polyoxypropylene monomethylether, and 345.8 parts of isophoronediiisocyanate were reacted in 648 parts of methylethylketone and an isocyanate terminal prepolymer were synthesized. In addition, 34 parts of trimethylamine was added and while stirring by a homomixer, 1587 parts of water

was added to obtain an emulsion. Furthermore, a water solution of 22 parts of isophoronediamine and 27.2 parts of diethanolamine were dissolved in 197 parts of water to extend the molecular chain. Finally an water-borne polyurethane having a solid content of 40 % were obtained by removing the organic solvent by distillation.

The flow starting temperature and the viscosity of the melt were measured by use of the FLOW TESTER CFT-500D (produced by Shimadzu Seisakusyo Co. Ltd.) using a orifice having an inside diameter of 1 mm and a length of 1mm while applying load of 30 kgf, and the temperature was increased at a rate of 3°C/minute. The results of the measurement showed that the softening temperature was less than 40°C and the viscosity of the melt at 80°C was 2.2×10^4 Pa · s.

[0069]

Synthesis Example 3 (Preparation of an water-borne polyurethane resin)

1,000 parts of polytetramethyleneetherglycol having a molecular weight of 2,000, 45.9 parts of neopentylglycol, 45.1 parts of dimethylolpropionic acid, 75,7 parts of polyoxyethylene-polyoxypropylene monomethylether, and 345.8 parts of isophoronedusocynate were reacted in 648 parts of methylethylketone and an isocyanate terminal prepolymer was obtained. After adding 34 parts of triethylamine, 1587 parts of water were added and an emulsion was obtained while stirring by a homomixer. In addition, a solution of 44 parts of isophoronediamine dissolved in 197 parts of water was added to extend the molecular chain. Finally, water-borne polyurethane having a solid content of 40% was obtained by removing the organic solvent by distillation.

The flow starting temperature and the viscosity of the melt were measured

by use of the FLOW METER CFT-500D (produced by Shimadzu Seisakusyo Co. Ltd.) using an orifice having an inside diameter of 1 mm and a length of 1 mm while applying a load of 30 kgf, and the temperature was increased at a rate of 30°C/minute. The results of the measurement showed that the softening temperature was as high as 110°C and the viscosity of the melt at 80V was not obtained because the sample did not melt at 80°C.

[0070]

Synthesis Example 4 (Preparation of association-type thickener)

600 parts of polyethyleneglycol having a molecular weight of 8,000 and 133 parts of an addition product of 12 mol of ethylene oxide to distyrenized methylphenol were mixed and after dehydration at 105°C under a reduced pressure, 37 parts of isophoronediiisocyanate was added. The above material was reacted for 4 hours at 80 to 90°C and the reaction product was dissolved in water, and an association-type thickener, having a solid content of 20%, was obtained.

[0071]

Synthesis Example 5 (Preparation of association-type thickener)

500 parts of polyethyleneglycol having a molecular weight of 6,000 and 234 parts of a nonylphenol compounds with an addition product of 17 mol of ethylene oxide were mixed and after dehydration at 105°C under a reduced pressure, 35 parts of hexamethylenediisocyanate was added. The above material was reacted for 4 hours at 80 to 90°C and the reaction product was dissolved in water, and an association-type thickener, having a solid content of 20%, was obtained.

[0072]

Synthesis Example 6 (Preparation of an aqueous dispersion resin for surface treatment of a colorant)

136.8 parts of Pespol PP-299 (produced by Toa Oosei Co. Ltd, a trade name of hydrated dimer acid/polyesterpolyol of ethyleneglycol: a hydroxyl group value = 82 mgKOH/g) and 44.5 parts of isophoronediiisocyanate were mixed. Then, the mixture was heated to 110°C while stirring. After 1 hour, the mixture was cooled to 80°C, 13.4 parts of dimethylolpropionic acid, 0.2 parts of tin octoate, and 200 parts of MEK were added and they were reacted for 7.5 hours at 80°C. The content of the NCO group at this time is 0.07% of solid content. After the reaction product was cooled below 30°C, 7.5 parts of 25% aqueous ammonia were added, and by addition of deionized water, an O/W-type emulsion was obtained. Thereafter, distillation was carried out under a reduced pressure, and after removing the solvent and a part of water, the concentration was adjusted by adding the deionized water and finally, a transparent water-borne polyurethane was obtained.

[0073]

Synthesis Example 7 (Preparation of an aqueous dispersion resin for surface treatment of a colorant)

294 parts of terephthalic acid, 294 parts of isophthalic acid, 131 parts of ethyleneglycol, and 223 parts of diethyleneglycol were mixed and the mixture was heated to a temperature ranging from 180°C to 230°C to 80°C for 8 hours for conducting an esterification reaction. After the esterification reaction, a condensation reaction was conducted at 230°C for 6 hours until the acid value

decreased less than 1. Thereafter, a dehydration treatment was conducted at 1200C under reduced pressure, and after cooling below 90°C, 263 parts of methylethylketone were added and the mixture was sufficiently stirred to dissolve the solid content and polyesterpolyol was obtained having an acid value of 0.7 and a hydroxyl group value of 50.

[0074]

Thereafter, 226 parts of polyesterpolyol and 44 parts of isophoronediiisocyanate were mixed and heated to 75°C while stirring, and 13 parts of 2,2-dimethylolpropionic acid was added as a chain extending agent and the reaction was conducted after heating at 70°C for 12 hours. After the reaction, the reaction product was cooled to 400C, and a water solution was formed by adding 35 parts of 5% aqueous ammonia. Subsequently, methylethylketone was removed under a reduced pressure at 60°C from the transparent reaction product and the deionized water was added for adjusting the concentration, and finally transparent water-borne polyurethane was obtained.

[0075]

Synthesis Example 8 (Preparation of colorant)

Aqueous dispersion resins obtained in the Synthesis Examples 6 and 7 were mixed at ratios shown in Table 1 and colorants were obtained by milling the mixtures for 30 minutes with a paint conditioner.

[0076]

Table 1

	Colorant 1	Colorant 2	Colorant 3	Colorant 4
Synthesis Example 4	20	20	-	-
Synthesis Example 5	-	-	20	20
Carbon Black	30	-	30	-
Titanium oxide	-	50	-	50
water	50	30	50	30
total	100	100	100	100

[0077]

Example 1

A liquid mixture for forming the skin layer, obtained by mixing an water-borne polyurethane resin (IMPRANIL DLV: a trade name for a product by Bayer Co.)/an water-borne polyurethane resin (IMPRANIL DLF: a trade name for a product by Bayer Co.)/a pigment/an additive/a thickener (urethane-type) in a ratio of 70/30/15/0.3/2, was coated on a release paper (DN-TP-APW DE-7, a trade name for a product by Dainihon Printing and Ajinomoto Co.) at a thickness of 80 μm (wet). Immediately after coating, the coat was subjected to preliminary drying at 70°C for 1 minute in a Warner-Mathis dryer, and then dried at 120°C for 2 minutes. Subsequently, an adhesive liquid obtained by mixing an water-borne polyurethane resin obtained in Synthesis Example 1/a crosslinking agent (an associated

polyisocyanate thickener; solid content 100 wt% and NCO content 16-18 wt%)/a thickener/colorant 1 in a ratio of 100/10/2/5 (apparent ratio) was coated onto the skin layer at a thickness of 80 μm (wet). Immediately after coating, the coat was subjected to drying at 70°C for 1 minute in the Warner-Mathis dryer, and the base fabric material was adhered (dry laminated) onto the adhesive layer. Thereafter, the laminate was cured for 2 minutes at 120°C, the laminate was subjected to aging for 2 days at 40°C, and the release paper was separated from the laminated artificial leather.

[0078]

Example 2

Artificial leather was formed by the same method as shown in Example 1 with the exception of using a skin layer composition obtained by mixing of the water-borne polyurethane (Synthesis Example 2)/crosslinking agent (water dispersible polyisocyanate: solid content of 100 wt%, NCO content of 16 to 18 wt%)/ association-type thickener (Synthesis Example 4)/colorant 1 in a ratio of 100/10/2/5 (apparent ratio).

[0079]

Example 3

A liquid mixture for forming a skin layer, formed using a solvent-type polyurethane resin (CRISVON 73675L, a trade name of a product by Dainippon Ink and Chemicals Inc.)/pigment/MEK/DMF in a ratio of 100/15/30/10, was coated on a release paper (DN-TP-APT, flat-type, a trade name for a product of Dainihon Printing and Ajinomoto Co.) at a thickness of 80 μm (wet). Immediately after

coating, the coat was dried at 120°C for 2 minute using a Warner-Mathis dryer.

The formulation and the application of the adhesive layer and adhesion with the base fabric material were conducted by the same method as those of Example 1.

[0080]

Example 4

Artificial leather was formed by the same method as shown in Example 1 with the exception of using an adhesive coat composition obtained by mixing the water-borne polyurethane (Synthesis Example 2)/crosslinking agent (water dispersible polyisocyanate: solid content of 100 wt%, NCO content of 16 to 18 wt%)/association-type thickener (Synthesis Example 4)/colorant 2 in a ratio of 100/10/2/5 (apparent ratio).

[0081]

Example 5

Artificial leather was formed by the same method as shown in Example 1 with the exception of using an adhesive coat composition obtained by mixing of the water-borne polyurethane (Synthesis Example 2)/crosslinking agent (water dispersible polyisocyanate: solid content of 100 wt%, NCO content of 16 to 18 wt%)/association-type thickener (Synthesis Example 4)/colorant 1 in a ratio of 100/10/2/5 (apparent ratio).

[0082]

Example 6

Artificial leather was formed by the same method as shown in Example 3 with the exception of using an adhesive composition obtained by mixing of the water borne polyurethane (Synthesis Example 1)/crosslinking agent(water

dispersible polyisocyanate: solid content of 100 wt%, NCO content of 16 to 18 wt%)/ association-type thickener (urethane-type)/colorant 2 at the ratio of 100/10/2/5 (apparent ratio).

[0083]

Example 7

Artificial leather was formed by the same method as shown in Example 1 with the exception of using an adhesive composition obtained by mixing of the water-borne polyurethane (Synthesis Example 2)/crosslinking agent (water dispersible polyisocyanate: solid content of 100 wt%, NCO content of 16 to 18 wt%)/carboxymethylcellulose/colorant 1 in a ratio of 100/10/2/5 (apparent ratio).

[0084]

Example 8

Artificial leather was formed by the same method as shown in Application Example 1 with the exception of using an adhesive composition obtained by mixing of the water-borne polyurethane (Synthesis Example 2)/crosslinking agent (water dispersible polyisocyanate: solid content of 100 wt%, NCO content of 16 to 18 wt%)/association-type thickener (Synthesis Example 5)/colorant 3 in a ratio of 100/10/2/5 (apparent ratio).

[0085]

Example 9

The artificial leather was formed by the same method as shown in Application Example 1 with the exception of using a adhesive composition obtained by mixing of the water-borne polyurethane (Synthesis Example 2)/crosslinking agent (water dispersible polyisocyanate: solid content of 100 wt%, NCO content of 16 to 18 wt%)/association-type thickener (Synthesis Example

4)/colorant 4 at the ratio of 100/10/2/5 (apparent ratio).

[0086]

Comparative Example 1

The skin layer was formed by the same method as that shown in Example 1. Furthermore, a liquid adhesive composition obtained by mixing the water-borne polyurethane resin (Synthesis Example 3)/crosslinking agent (water dispersible polyisocyanate: solid content of 100 wt%, NCO content of 16 to 18 wt%)/association type thickener (Synthesis Example 5)/colorant 1 in a ratio of 100/10/2/5 was coated onto the release paper at a thickness of 80 μm (wet). Immediately after coating, the base fabric material was laminated (wet laminate), and then the laminate was dried at 70°C for 1 minutes in a Warner-Mathis dryer. Thereafter, the laminate was subjected to aging for 2 days at 40°C, and the release paper was separated.

[0087]

Comparative Example 2

The skin layer was formed by the same method as that of Example 1. Furthermore, an adhesive composition prepared by mixing the water-borne polyurethane resin (Synthesis Example 3)/crosslinking agent (water dispersible polyisocyanate: solid content of 100 wt%, NCO content of 16 to 18 wt%)/association type thickener (Synthesis Example 5)/colorant 1 in a ratio of 100/10/2/5 was coated onto the peelable paper at a thickness of 80 μm (wet). Thereafter, the artificial leather was formed by the same process as that of Example 1.

[0088]

Comparative Example 3

A liquid mixture for forming the skin layer, prepared by mixing solvent-type polyurethane resin (CRISVON 7367L : trade name of a product of Dainippon Ink and Chemicals Inc.)/pigment/MEK/DMF at the ratio of 100/15/30/10, was coated onto a release paper (DN-TP-APT: trade name of a product of Dainihon Printing and Ajinomoto Co.) at a thickness of 80 μm (wet). Immediately after coating, the coat was subjected to preliminary drying at 70°C for 1 minute in a Warner-Mathis dryer and dried further at 120°C for 2 minutes in a Warner-Mathis dryer. Subsequently, an adhesive composition obtained by mixing a solvent-type polyurethane resin (CRISVON 4070, trade name of a product of Dainippon Ink and Chemicals Inc.)/crosslinking agent (CRISVON NX: trade name of a product of Dainippon Ink and Chemicals Inc.)/catalyst (CRISVON Accel HM: trade name of a product of Dainippon Ink and Chemicals Inc.)/Tol/DMF in a ratio of 100/12/3/20/10 (apparent ratio) was coated on the skin layer at a thickness of 80 μm (wet). Thereafter, the same steps as those of Example 1 were carried out.

[0089]

Evaluation of artificial leather

The artificial leather products obtained in the above-described Examples and Comparative Examples were evaluated in terms of the surface smoothness of the skin layers, peeling strengths, the feels of artificial leather, and the degree of VOC countermeasure, wherein the VOC countermeasure represents a degree of emitting organic solvent from products.

The results of evaluations for artificial leather obtained in the Examples

and in the Comparative Examples are shown in Table 2 and Table 3, respectively.

The standards for evaluation are shown below.

[0090]

(1) Surface smoothness of the skin surfaces

The degree of surface irregularity was evaluated by observing the cross sections of the artificial leather under an electron microscope.

Standards: ○: even ×: uneven

[0091]

(2) Peeling strength

The peeling strength of the artificial leather were measured using a Shimadzu Autograph AGS-G (product of Shimadzu Seisakusyo Co.) under conditions of a head speed of 20 mm/mm. and a full-scale of 5 kg.

[0092]

(3) Feel of the artificial leather

The feel of the products was evaluated by a feel test.

Standards for determination: soft ○---intermediate△--- hard ×

[0093]

(4) Degree of VOC (Volatile Organic Compounds) countermeasure

The degrees of VOC countermeasures were evaluated from the contents of organic solvents in all mixtures of Example and Comparative Examples.

Standards for evaluation: ○: 0 to 10%, △: 10 to 50%, ×: 50% or more.

[0094]

Table 2-1

parts	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5
Adhesive layer	100 Synthesis Example 1	100 Synthesis Example 2	100 Synthesis Example 1	100 Synthesis Example 1	100 Synthesis Example 2
Crosslinking agent	10	10	10	10	10
Thickener	2 Synthesis Example 4	2 Synthesis Example 4	2 Synthesis Example 4	2 Synthesis Example 4	2 Synthesis Example S
Colorant Colorant (No)	5 (1)	5 (1)	5 (1)	5 (2)	5 (1)
Skin Layer	Aqueous-type	Aqueous-type	Solvent-type	Aqueous-type	Aqueous-type
Adhesion method	D	D	D	D	D
Surface smoothness	○	○	○	○	○
Peeling strength	3.04	2.96	3.08	2.99	3.00
Feel of products	○	○	○	○	○
VOC countermeasure	○	○	○	○	○

[0095]

1) D: Dry laminate, W: Wet laminate

2) kg/cm

[0097]

3)

CMC: carboxymethylcellulose

[0097]

Table 2-2

	Example 6	Example 7	Example 8	Example 9
Adhesive layer	100 Synthesis Example 2	100 Synthesis Example 1	100 Synthesis Example 1	100 Synthesis Example 1
Crosslinking agent	10	10	10	10
Thickener	2 Synthesis Example 4	2 CMC	2 Synthesis Example 5	2 Synthesis Example 5
Colorant ColorantNo.	5 (2)	5 (1)	5 (3)	5 (4)
Skin Layer	Solvent-type	Aqueous-type	Aqueous-type	Aqueous-type
Adhesion method	D	D	D	D
Surface smoothness	○	△	△	△
Peeling strength	3.06	2.99	2.95	2.96
Feel of products	○	△	○	○
VOC countermeasure	△	○	○	○

[0098]

1) D: Dry laminate, W: Wet laminate

2) kg/cm

3) CMC: Carboxymethylcellulose

[0099]

Table 3

	Comparative Example 1	Comparative Example 2	Comparative Example 3
Adhesive layer	100 Synthesis Example 3	100 Synthesis Example 3	solvent-type
Crosslinking agent	10	10	
Thickener	2 Synthesis Example 4	2 Synthesis Example 4	
Colorant ColorantNo.	5 (1)	5 (1)	
Skin Layer	Aqueous-type	Aqueous-type	Sovent-type
Adhesion method	W	D	D
Surface smoothness	×	○	○
Peeling strength	3.00	0.60	2.98
Feel of products	×	○	○
VOC countermeasure	○	○	×

[0100]

1) D: Dry laminate, W: Wet laminate

2) kg/cm

[0101]

The present invention provides an aqueous dry laminate adhesive composition for forming artificial leather, and a method for manufacturing artificial leather using the same. The aqueous dry laminate adhesive composition has excellent adhesiveness which is equivalent to that of organic solvent-type and the artificial leather obtained by use of the present adhesive composition have an even surface state in appearance, superior peeling strength, soft feel, and a good VOC countermeasure.